

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-287365

(43)Date of publication of application : 11.10.1994

(51)Int.Cl.

C08L 23/10
C08L 53/02
//(C08L 23/10
C08L 53:02)

(21)Application number : 05-105102

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO
LTD

(22)Date of filing : 07.04.1993

(72)Inventor : KAMISHINA JUNJI
KATO YOSHIFUMI
FUJINAGA YOSHIHISA

(54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title composition excellent in impact resistance, rigidity and stress whitening resistance by using a hydrogenated diene copolymer having a specified structure.

CONSTITUTION: The composition comprises 70-99wt.% isotactic polypropylene containing at least 98wt.% propylene and 1-30wt.% hydrogenated diene copolymer prepared by hydrogenating a block copolymer comprising a vinyl-aromatic compound and a conjugated diene so that at least 80% of the double bonds of the conjugated diene part may be saturated.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.01.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3367142

[Date of registration] 08.11.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-287365

(43)公開日 平成6年(1994)10月11日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 L 23/10	LCN	7107-4 J		
53/02	LLY	7308-4 J		
// (C 0 8 L 23/10 53:02)				

審査請求 未請求 請求項の数 1 FD (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平5-105102

(22)出願日 平成5年(1993)4月7日

(71)出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 神品 順二

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72)発明者 加藤 嘉文

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72)発明者 藤永 吉久

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(54)【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 本発明は、特定の構造を有する水添ジエン系共重合体を用いることにより、耐衝撃性、剛性および応力白化性に優れた熱可塑性樹脂組成物を得る。

【構成】 (1)プロピレンを98重量%以上含有するアイソタクチックポリプロピレン70~99重量%、および(2)ビニル芳香族化合物と共役ジエンよりなり、特定の構造を有するブロック共重合体を水素添加し、共役ジエン部分の二重結合が80%以上飽和された水添ジエン系共重合体1~30重量%からなる熱可塑性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) プロピレンを98重量%以上含有するアイソタクチックポリプロピレン70～99重量%、および(2) ビニル芳香族化合物重合体ブロック

(A)と共役ジエン重合体もしくはビニル芳香族化合物と共役ジエンとのランダム共重合体ブロック(B)とからなる(A) - (B)もしくは(A) - (B) - (A)ブロック共重合体、またはビニル芳香族化合物と共役ジエンからなりビニル芳香族化合物が漸増するテーパーブロック(C)からなる(A) - (B) - (C)ブロック

共重合体であって、
① ビニル芳香族化合物/共役ジエンの割合が重量比で5/95～60/40、

② (A)および(C)成分中のビニル芳香族化合物の結合量が全モノマーの3～50重量%、

③ (A)成分中のビニル芳香族化合物の結合量が全モノマーの3重量%以上、

④ (B)成分中の共役ジエン部分のビニル結合量が60%を超える、ブロック共重合体を水素添加し、共役ジエン部分の二重結合が80%以上飽和された、数平均分子量が20万～60万である水添ジエン系共重合体1～30重量%、からなる熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、プロピレンを98重量%以上含有するアイソタクチックポリプロピレンに特定の構造をもつ水添ジエン系共重合体を添加することにより、高剛性および耐衝撃性を有し、かつ応力白化性に優れた熱可塑性樹脂組成物に関するもので、自動車内外装材、OA機器関連部品、AV・家電関連部品、各種ボ

【0002】

【従来の技術】ポリプロピレンは、汎用熱可塑性樹脂の中でも物性のバランスに優れ、最も軽量であることから、各種分野に使用されている。アイソタクチックポリプロピレンは、一般的にホモタイプ、ランダムタイプ、およびブロックタイプに分けられる。このうち、ブロックタイプは剛性および耐衝撃性のバランスに優れるが、応力白化性に劣る欠点がある。一方、ホモタイプは応力白化性に優れるものの、耐衝撃性が劣り、またランダムタイプも応力白化性は優れるものの、剛性が低く、その用途範囲は制限されていた。一般的にポリプロピレンの耐衝撃性改良に用いる各種エラストマー、特にエチレン-プロピレン共重合ゴム(EPM)やエチレン-ブチレン共重合体を、ブロックタイプやランダムタイプのアイソタクチックポリプロピレンに添加すると、耐衝撃性は改良されるが、応力白化性の改良効果が少なく、剛性低下も大きい問題である。さらに、市販されているSEBSについても、衝撃的な変形を受けたときに白化する

ことが知られている。また、ホモタイプのアイソタクチックポリプロピレンに、これらのエラストマーを添加した場合も耐衝撃性は改良されるが、応力白化性はかえって劣化してしまい問題となる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来技術の課題を背景になされたもので、プロピレン含率の高いポリプロピレンに改質剤として特別に分子設計された水添ジエン系共重合体を添加し、耐衝撃性、剛性、応力白化性に優れた熱可塑性樹脂組成物を得ることを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、(1) プロピレンを98重量%以上含有するアイソタクチックポリプロピレン70～99重量%、および(2) ビニル芳香族化合物重合体ブロック(A)と共役ジエン重合体もしくはビニル芳香族化合物と共役ジエンとのランダム共重合体ブロック(B)とからなる(A) - (B)もしくは(A) - (B) - (A)ブロック共重合体、またはビニル芳香族化合物と共役ジエンからなりビニル芳香族化合物が漸増するテーパーブロック(C)からなる(A) - (B) - (C)ブロック共重合体であって、

① ビニル芳香族化合物/共役ジエンの割合が重量比で5/95～60/40、

② (A)および(C)成分中のビニル芳香族化合物の結合量が全モノマーの3～50重量%、

③ (A)成分中のビニル芳香族化合物の結合量が全モノマーの3重量%以上、

④ (B)成分中の共役ジエン部分のビニル結合量が60%を超える、ブロック共重合体を水素添加し、共役ジエン部分の二重結合が80%以上飽和された、数平均分子量が20万～60万である水添ジエン系共重合体1～30重量%、からなる熱可塑性樹脂組成物を提供するのである。

【0005】以下、本発明について詳細に説明する。本発明において、(1)成分を構成するアイソタクチックポリプロピレンは、一般に市販されているホモタイプのポリプロピレンであり、プロピレン含率が98重量%以上のものである。プロピレン含率は¹³C-NMRなどを用いることで測定可能である。プロピレン含率が98重量%未満では、一般にホモタイプとはいえず、共重合体となり剛性の低下や応力白化性が発生し、好ましくない。共重合モノマーを2重量%以下であれば共重合してもよく、該モノマーの例として、炭素数2、4～8のα-モノオレフィンが挙げられ、特にエチレンが好ましい。該ポリプロピレンは、気相重合法、バルク重合法、溶媒重合法などで重合され、数平均分子量は特に制限はないが、10,000～1,000,000に調整される。

【0006】本発明の熱可塑性樹脂組成物中の(1)成

分の配合量は70～99重量%であり、好ましくは80～99重量%、さらに好ましくは80～95重量%である。70重量%未満では剛性が劣り、99重量%を超えると耐衝撃性が劣り好ましくない。

【0007】次に(2)成分である水添ジェン系共重合体を説明する。水添ジェン系共重合体を構成するビニル芳香族化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレンなどが挙げられ、これらは単独で、あるいは混合して使用され、共役ジェンとしては、ブタジェンやイソブレンが挙げられ、ブタジェンが特に好ましい。

【0008】ビニル芳香族化合物/共役ジェンの重量比は、5/95～60/40であり、ビニル芳香族化合物が5重量%未満(共役ジェンが95重量%を超える)では耐衝撃性が劣り、ビニル芳香族が60重量%を超える(共役ジェンが40重量%未満)と、耐衝撃性および応力白化性が劣り好ましくない。

【0009】(A)または(C)成分中のビニル芳香族化合物の結合量が全モノマーの3～50重量%であり、好ましくは5～40重量%、さらに好ましくは5～25重量%である。3重量%未満では耐衝撃性が劣り、50重量%を超えると耐衝撃性と応力白化性が劣り好ましくない。また、(A)成分中のビニル芳香族化合物の結合量が全モノマーの3重量%以上である。3重量%未満では耐衝撃性が劣り好ましくない。

【0010】(B)成分中の共役ジェン部分のビニル結合量は60%を超えて、好ましくは70%以上、さらに好ましくは75%以上である。60%以下では応力色化性が劣り好ましくない。共役ジェン部分の二重結合の水素添加率は80%以上であり、好ましくは90重量%以上、さらに好ましくは95%以上である。80%未満では応力色化性が劣り好ましくない。

【0011】水添ジェン系共重合体の数平均分子量は20万～60万であり、好ましくは20万～50万、さらに好ましくは20万～40万である。20万未満もしくは60万を超えると、応力白化性が劣り好ましくない。

【0012】本発明の水添ジェン系共重合体は、特開平3-72512に開示されたように、リビングアニオン重合し、さらに水素添加することによって製造される。

【0013】本発明で用いる水添ジェン系共重合体は、カップリング剤を添加することにより、下記一般式で表わされるような、重合体分子鎖が延長または分岐されたブロック共重合体であってもよい。

$[(A)-(B)]_n-X$ 、

$[(A)-(B)-(C)]_n-X$ 、または

$[(A)-(B)-(A)]_n-X$

(式中、(A)、(B)、(C)は前記に同じ。nは2～4の整数、Xはカップリング剤残基を示す。)

この際、カップリング剤としては、例えば、アジピン酸ジエチル、ジビニルベンゼン、メチルジシクロシラ

ン、四塩化ケイ素などが挙げられる。本発明で用いる水添ジェン系共重合体は、官能基で変性してもよく、酸無水物基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、イソシアネート基およびエポキシ基から選ばれた少なくとも1種の官能基を有する不飽和化合物を用いて、押出機などで変性することができる。

【0014】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、以上の

(1)成分と(2)成分を主成分とするが、酸化防止剤、帯電防止剤、耐候剤、紫外線吸収剤、滑剤、酸化チタン、カーボンブラックなどの着色剤、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、アラミド繊維、ガラスビーズ、アスベスト、マイカ、炭酸カルシウム、チタン酸カリウム、ウイスキー、タルク、硫酸バリウム、ガラスフレーク、フッ素樹脂などの充填剤、あるいは他のゴム質重合体、熱可塑性樹脂などを適宜配合することができる。

【0015】本発明の組成物は、押出機、ニーダー、パンバリーミキサーなどにより、熔融混練りすることによって、また、射出成形機でドライブレンドすることにより得ることができる。本発明の組成物を製造するには、各成分を一括で混合してもよく、任意の成分をあらかじめ予備混合した後、残りの成分を添加して混合してもよい。最も好ましい混合装置は、一軸あるいは二軸押出機であり、これにより連続的に効率よく混練し、ペレット化することができる。得られたペレットを用い、押出成形を行ない、成形品に加工することができる。本発明の組成物を用いて得られる押出成形品としては、シート、フィルム、チューブなどを挙げることができ、種々の用途に使用することができる。

【0016】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例、比較例中、部および%は特に断わらない限り重量基準とした。また、実施例、比較例中における各種の測定は、下記の方法に拠った。

【0017】① 結合ビニル芳香族化合物含量

679 cm^{-1} のフェニル基の吸収をもとに、赤外分析法により測定した。

② 共役ジェンのビニル結合含量

赤外分析法を用い、ハンプトン法により算出した。

③ 水添率

四塩化エチレンを溶媒に用い、100MHz、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルから算出した。

④ 水添ジェン系共重合体の数平均分子量

トリクロロベンゼンを溶媒に用い、135℃におけるゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いてポリスチレン換算で求めた。

⑤ 耐衝撃性(アイゾット衝撃強度)

ASTM D256に従って、1/4"幅の成形品にノッチを入れて測定した。

⑥ 剛性

ASTM D790に従って、1/8"厚みの成形品で測定した。

㊦ 応力白化性

80cm高さから1/2" Rの1kg荷重錘を落下させ、厚さ1.6mmの成形品に衝撃応力を与え、白化した面積をもとに下記判断基準に従って評価した。

◎ : 全く白化しない。 白化面積 0 cm²

○ : ほとんど白化しない。 白化面積 0~10 cm²

× : 白化する。 白化面積 10~30 cm² 10

×× : 非常に白化する。 白化面積 30 cm² 以上

㊧ ポリプロピレンのMI値

ASTM 1238に従って、230℃、2.16kg荷重で測定した。

【0018】実施例1~10、比較例1~11

表1および表2に示す組成の樹脂組成物の性能を評価し、その結果を各々表3および表4に示した。表3に示す実施例1~10の結果から、本発明の樹脂組成物は、表4に示す比較例1~11に比べて耐衝撃性、剛性および応力白化性のバランスに優れることがわかる。比較例1~7は、水添ジェン系共重合体またはポリプロピレンが本発明の範囲外であるため、耐衝撃性、剛性および応力白化性のバランスが劣る。比較例8および9は、配合比率が本発明の範囲外であるため、耐衝撃性、剛性および応力白化性のバランスが劣る。比較例10および11は、(2)成分の水添ジェン系共重合体の代わりに市販EPMおよびSEBSを使用しており、応力白化性が劣り好ましくない。

【0019】

【表1】

実施例	ポリプロピレン			水添ジエン系共重合体									
	プロピレン 含量%	M I 値 g/10min	配合量 %	ブロック シークス	ビニル芳香族 種類	共役ジエン 種類	ビニル芳香族 /共役ジエン	(A)+(C)中 ビニル芳香族	(A)成分中 ビニル芳香族	(B)成分中 ビニル結合	共役ジエン 水添率%	分子量 万	配合量 %
1	100	1	90	A-B-A	スチレン	ブタジエン	10/90	6	6	78	98	29	10
2	100	1	95	A-B-A	スチレン	ブタジエン	10/90	7	7	79	97	45	5
3	100	1	75	A-B-C	スチレン	ブタジエン	20/80	10	6	82	98	30	25
4	100	40	80	A-B-A	スチレン	ブタジエン	20/80	6	6	79	99	33	20
5	100	40	90	A-B-A	スチレン	ブタジエン	55/50	6	6	75	97	25	10
6	100	40	75	A-B	スチレン	ブタジエン	55/45	40	40	80	93	55	25
7	100	3	95	A-B-A	スチレン	ブタジエン	6/94	6	6	81	97	26	5
8	100	10	95	A-B-C	スチレン	ブタジエン	30/70	15	6	70	98	22	5
9	100	1	93	A-B-A	スチレン	ブタジエン	10/90	8	6	77	85	30	7
10	100	1	97	A-B-A	スチレン	ブタジエン	10/90	6	6	65	99	31	3

[0020]

【表2】

【0021】

【表3】

比較例	ポリプロピレン			水添ジエン系共重合体									
	ポリレン 含有率 %	M I 値 g/10ml ^a	配合量 %	ブロック コポリマー	ビニル芳香族 種類	共役ジエン 種類	ビニル芳香族 /共役ジエン	(A)+(C)中 ビニル芳香族	(A)成分中 ビニル芳香族	(B)成分中 ビニル結合 %	共役ジエン 水添率 %	分子量 \bar{M}	配合量 %
1	100	40	95	A-B-A	スチレン	ブタジエン	3/97	2	2	78	98	30	5
2	100	40	80	A-B-A	スチレン	ブタジエン	65/35	55	55	70	95	28	20
3	100	1	90	A-B-A	スチレン	ブタジエン	10/90	7	7	55	97	25	10
4	100	1	90	A-B-A	スチレン	ブタジエン	10/90	6	6	70	75	35	10
5	100	1	90	A-B-A	スチレン	ブタジエン	15/85	6	6	78	98	18	10
6	100	1	90	A-B-A	スチレン	ブタジエン	20/80	6	6	80	97	65	10
7	97 ^{*1}	2	90	A-B-A	スチレン	ブタジエン	10/90	6	6	79	99	31	10
8	100	1	100	—									
9	100	1	65	A-B-A	スチレン	ブタジエン	10/90	6	6	78	98	30	35
10	100	1	75	EPM ^{*2}									
11	100	1	75	A-B-A	スチレン	ブタジエン	30/70	30	30	40	98	10	35
				SEBS ^{*3}									

*1 ランダムタイプポリプロピレン (エチレン3%共重合)

*2 EPM (日本合成ゴム社 EP02P)

*3 SEBS (シェル社 KG1650)

実施例	評 価 結 果		
	耐 衝 撃 性 kgf/cm/cm	曲げ弾性率 kgf/cm ²	応力白化性
1	30	11.000	◎
2	10	13.000	◎
3	15	11.000	◎
4	13	13.000	○
5	10	16.000	○
6	7	17.000	○
7	9	14.000	◎
8	13	11.000	○
9	20	13.000	○
10	9	15.000	○

【0022】

30 【表4】

比較例	評 価 結 果		
	耐 衝 撃 性 kgf/cm/cm	曲 げ 弾 性 率 kgf/cm ²	応 力 白 化 性
1	3	13,000	○
2	5	16,000	×
3	25	11,000	× ×
4	25	10,000	× ×
5	18	11,000	×
6	35	12,000	× ×
7	20	5,000	◎
8	4	17,000	◎
9	NB	6,000	◎
10	NB	11,000	× ×
11	NB	11,000	× ×

【0023】

【発明の効果】従来、ポリプロピレンは、耐衝撃性、剛性および応力白化性を高度にバランスとすることに困難な熱可塑性樹脂のひとつであった。本発明は、98重量%以上含有するアイソタクチックポリプロピレンに特定の構造をもつ水添ジエン系共重合体を添加することによ

り、高剛性および耐衝撃性を有し、かつ応力白化性に優れる熱可塑性樹脂組成物を得たものであり、自動車内外装材、OA機器関連部品、AV・家電関連部品、各種ボトルのキャップ、文具製品、事務機器部品、各種コンテナおよびバッテリーケースなどに利用可能であり、工業的価値は大きい。